Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Julius Biemüller

aus Uehlfeld

Göttingen 1926

Referent: Herr Professor Dr. Born

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 1926

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Physik", Bd. 38, Heft 9/10

Über die Oberflächenenergie der Alkalihalogenide[1]).

Die spezifische Oberflächenenergie wird definiert als die Energie, die dazu nötig ist, um die eine Hälfte eines Kristalles, der längs einer Netzebene geschnitten gedacht ist, von der anderen unendlich langsam zu entfernen, bis die beiden nicht mehr aufeinander wirken [gemessen pro Flächeneinheit][2]).

Born und Stern[3]) haben auf Grund der Annahme der Ionenstruktur der Kristalle als erste diese Oberflächenenergie für die (100)- und (110)-Ebene des Steinsalztyps berechnet; doch kamen sie, da damals die empirischen Daten für die eine Kontrollmöglichkeit bietenden Kapillaritätskonstanten der entsprechenden Schmelzen noch nicht ausreichend waren, bloß zu einer Übereinstimmung mit der Erfahrung in der Größenordnung. Madelung[4]) hat dann dem Umstande Rechnung getragen, daß die Oberflächenschichten bloß einseitig beansprucht werden, und fand, daß bei der Annahme verschiedener Anziehungskräfte für die einzelnen Kombinationen von Ionen die verschiedenen Ionensorten in der Oberfläche etwas verschiedene Verrückungen gegen ihre normalen Lagen haben. Über den stetigen Verlauf der Oberflächenenergie über den ganzen Kristall hinweg hat Ehrenfest[5]) mit Hilfe eines vereinfachten ebenen Gittermodells Überlegungen angestellt. Diese Arbeiten hat Yamada[6]) zu weiteren praktischen, doch nicht in allen Punkten einwandfreien Berech-

---

[1]) Göttinger Dissertation (nicht wesentlich gekürzt).
[2]) Born, Enz. d. math. Wiss. V, 25, S. 558.
[3]) Berl. Ber. 1919, S. 901, Nr. 48.
[4]) Phys. ZS. **20**, 494, 1919.
[5]) Ann. d. Phys. **48**, 360, 1915.
[6]) Phys. ZS. **24**, 364, 1923; **25**, 52, 1924.

nungen der Oberflächenenergie verwertet, die sich hauptsächlich verwenden lassen zur Abschätzung der Energien für Ebenen von der Art, daß ihr Lot in der (100)-Ebene liegt — also Ebenen $(hk0)$ —.

Meine Aufgabe ist erstens die Untersuchung des Einflusses der Deformierbarkeit der Ionen, zweitens die Untersuchung der Übereinstimmung mit der Erfahrung und die der Temperaturabhängigkeit, drittens die Untersuchung der Möglichkeit der Berechnung des allgemeinen Falles nicht neutraler Netzebenen.

Im Gegensatz zu Madelung nehme ich an, daß die Lage der einzelnen Ionen auf der Oberfläche in bezug auf das Gitter nicht verändert wird, sondern daß die einzelnen Ionen entsprechend den Überlegungen von Born für lineare Gitter in der oben erwähnten Arbeit am Zusammenrücken gehindert werden. Der Einfluß der einseitigen Beanspruchung soll sich dann durch Polarisation der Oberflächenionen geltend machen. Bei der (100)-Ebene des NaCl wird sich das ungefähr folgendermaßen vollziehen: Ein Ion auf der Oberfläche hat keine Nachbarn auf der einen Seite. Die Wirkung des Nachbarn links und rechts hebt sich aus Symmetriegründen auf. Betrachtet man nun ein negatives Ion, so ist sein nächster Nachbar ein positives Ion der zweiten Netzebene. Dieses zieht die negative Hülle des Ions auf sich zu. Dagegen wird sie von den übernächsten Nachbarn, die wiederum gleiches Vorzeichen haben wie das Ion selbst — den vier negativen Ionen der zweiten Netzebene und dem einen Ion der dritten —, wieder abgestoßen. Die Wirkung wird wieder überkompensiert durch den Einfluß der drittnächsten Nachbarn, die die Schale wieder ins Innere ziehen. In dieser Art und Weise geht es weiter. Dadurch entsteht eine alternierende Reihe für die Feldstärken, unter deren Einfluß das Ion steht. Das Ergebnis ist eine Polarisation der Oberfläche, durch die Dipole entstehen, die nach außen gerichtet sind, wenn der Dipol ein Kation ist, nach innen, wenn der Dipol ein Anion ist. Ähnliches ereignet sich für die Ionen der zweiten Netzebene, doch wird hier der Effekt schon sehr gering, weil aus Symmetriegründen erst die Wirkung eines Teiles der eben als zweitnächsten Nachbarn bezeichneten Ionen zur Geltung kommt, und kann daher vernachlässigt werden. Bei anderen Ebenen lassen sich die Betrachtungen immer auf ähnliche Überlegungen zurückführen. Es ergibt sich, daß sich ein Teil der Energie, die zuvor dazu nötig war, die eine Hälfte des Kristalls an die andere zu binden, dazu verwendet, die Ionen zu deformieren. — Es wird also der Kristall zwar in seinem Zusammenhalt gefestigt, dagegen die Oberflächenenergie dadurch herabgesetzt.

Aus der Berechnung für diesen Anteil der Oberflächenenergie erhält man:

$$\sigma_p = -\frac{e^2}{r_0^6}\,\beta\,\Sigma\,\alpha.$$

Dabei ist e die Ladung eines Elektrons (da wir es mit einwertigen Ionen bei den gerechneten Werten zu tun haben, ist die Wertigkeit nicht berücksichtigt), r_0 ist der kürzeste Abstand zweier Ionen, α die durch Born und Heisenberg [1]) definierte Deformierbarkeit der Ionen — die Summe sagt, daß in dem vorliegenden Falle neutraler Netzebenen zweiioniger Gitter die Summe der Deformierbarkeiten zu setzen ist —, β ist eine für jede Lage der Oberfläche individuelle Konstante von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-1}, z. B. für

Na Cl (100)	0,0218
Na Cl (110)	0,0880
Cs Cl (110)	0,0431

Der Anteil der Polarisation an der spezifischen Oberflächenenergie, ausgedrückt in Bruchteilen des elektrostatischen Anteils, beträgt

$$\gamma \cdot \frac{\Sigma\,\alpha}{r_0^3},$$

wobei γ für

Na Cl (100)	0,671
Na Cl (110)	1,386
Cs Cl (110)	0,755

ist.

Das macht für die gegebenen Ebenen beider Typen 1 bis 40 Proz. des elektrostatischen Anteils aus, je nach der Deformierbarkeit der Ionen, ist also immerhin eine beträchtliche Korrektion der Werte.

Es dürfte von Interesse sein, zu wissen, wie groß die Flächendichte der Dipolbelegung ist. Ich habe sie für die (100)-Ebene von Na Cl bestimmt. Die Flächendichte der Dipolbelegung läßt sich ausdrücken als

$$w = \frac{e}{r_0^4}\,\alpha'\,\delta,$$

wobei δ für Na Cl den Wert 0,148 hat und α' für den Fall Na Cl, wo die Elementarmasche zwei Dipole entgegengesetzten Vorzeichens besitzt, gleich $|\alpha_{\mathrm{Hal}} - \alpha_{\mathrm{Alk}}|$ ist. Das ergibt für Steinsalz: $3{,}19 \cdot 10^{-4}$ elst. Einh. cm^{-1}; das ist aber ein Effekt, der sich kaum nachweisen läßt.

Die Ausdrücke für die gesamte spezifische Oberflächenenergie schreiben wir so, daß die Werte in der Klammer die einzelnen Beiträge, ausgedrückt in Bruchteilen der elektrostatischen Energie, sind, also das

[1]) ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

erste Glied die elektrostatische Anziehung, das zweite das Abstoßungsglied und das dritte den Einfluß der Polarisation bedeutet:

$$\text{NaCl (100)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0325 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 0{,}671\right),$$

$$k\ (6) = 1{,}071\ ,$$
$$k\ (8) = 0{,}654\ ,$$
$$k\,(10) = 0{,}4805;$$

$$\text{NaCl (110)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0635 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 1{,}386\right),$$

$$k\ (6) = 0{,}672,$$
$$k\ (8) = 0{,}438,$$
$$k\,(10) = 0{,}336;$$

$$\text{CsCl (110)}\ \sigma = \frac{e^2}{r_0^3} \cdot 0{,}0571 \left(1 - k(n) - \frac{\Sigma\alpha}{r_0^3} \cdot 0{,}755\right),$$

$$k\ (6) = 0{,}868,$$
$$k\ (8) = 0{,}568,$$
$$k\,(10) = 0{,}436.$$

Der Beitrag, den die Abstoßung liefert, ist abhängig von dem für jeden Kristall verschiedenen Abstoßungsexponenten. Ich habe jenen aus praktischen Gründen für $n = 6$, 8 und 10 mit der Rechenmaschine berechnet. Das ergibt für die zur späteren Rechnung nötigen Werte die Möglichkeit der Interpolation mit einer Genauigkeit, die dieser ziemlich rohen Betrachtungsweise angemessen ist.

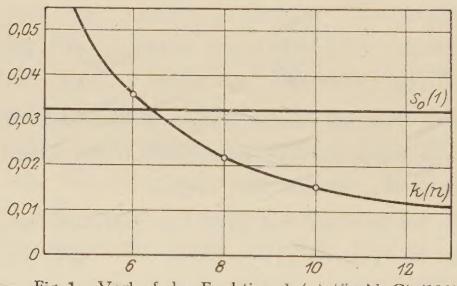

Fig. 1. Verlauf der Funktion $k\ (n)$ für NaCl (100) verglichen mit dem zugehörigen s_0 (1).

Es ist ja bekanntlich dieser Wert n bloß ein Effektivwert, der eine ganze Reihe ersetzen muß. Der Wert für die Oberflächenenergie kann daher bloß in einem Bereich, in dem die Differenz $1 - k\,(n)$ nicht zu klein und ziemlich unempfindlich gegen eine Änderung von n ist, genaue Werte liefern. Nun läuft die Kurve für $1 - k\,(n)$ in der Gegend von $n = 6$ durch den Wert 0 und verflacht sich mit wachsendem Abstoßungsexponenten, ist also in der Gegend von 6 ziemlich ungenau [1]) Zur Ermittlung dieses Exponenten sind verschiedenenorts [2]) an der

[1]) Schon die Arbeit von Heckmann, ZS. f. Krist. **61**, 250, 1925, über ZnS hat die Unzulänglichkeit der Annahme eines effektiven n gezeigt.

[2]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 845, 1925.

kubischen Kompressibilität Messungen gemacht worden, doch weichen die einzelnen Werte zu stark voneinander ab, als daß man die daraus durch Rechnung sich ergebenden Werte von n als genau gegeben annehmen dürfte. Aber man kann sagen, daß n für die entsprechenden Li-Salze in der Gegend von 6 und 7, für Na-Salze in der Gegend von 8, für K-Salze in der Gegend von 9 und für Rb- und Cs-Salze von 9 und 10 liegt. Ich habe die Werte von n dieser Vorschrift entsprechend gewählt. Nur bei den Li-Salzen, wo die Genauigkeit des aus der Rechnung folgenden Wertes von σ am meisten zu wünschen übrig lassen muß, mußte ich einen etwas größeren Wert von n einsetzen, um nicht negative Oberflächenenergie zu bekommen. Ich wählte speziell n folgendermaßen:

	F	Cl	Br	J
Li	7,4	7,4	7,4	7,4
Na	8,1	8,1	8,1	8,1
K	8,8	9,3	9,3	9,3
Rb	9,4	9,4	9,4	9,4
Cs	9,2	9,8	9,8	9,8

Die Rechnung ergibt für die beiden Ebenen (100) und (110) folgende Werte der Oberflächenenergie, ausgedrückt in Dyn/Zentimeter:

Gerechnete Werte der Oberflächenenergie für (100) bei 0^0 abs.

	F	Cl	Br	J
Li	170	81,5	48	32
Na	176	86,7	69,3	50,7
K	135,4	91,4	76,6	59,4
Rb	— [1])	81,6	68,5	55,2
Cs	101,5	— [1])	— [1])	— [1])

Gerechnete Werte der Oberflächenenergie für (110) bei 0^0 abs.

	F	Cl	Br	J
Li	673	250	187	120
Na	509	252	186	130
K	349	213	174	132
Rb	191	185	154	120
Cs	239	134	115	94,4

Diese Werte können aber kontrolliert werden. Bei Landolt-Börnstein fanden sich die Werte der Kapillaritätskonstanten der ge-

[1]) Läßt sich aus im Anhang erwähnten Gründen nicht berechnen.

schmolzenen Salze. Diese Werte habe ich graphisch auf den Schmelzpunkt extrapoliert und bekam folgende Tabelle:

Kapillaritätskonstanten der geschmolzenen Salze im Schmelzpunkt.

	F	Cl	Br	J
Li	255 ± 5	138	—[1])	—[1])
Na	203 ± 2	114	106	87
K	145 ± 1	97,5	89	85
Rb	135 ± 1	99,5	91 ± 1	81,5
Cs	108,5 ± 1	92,5 ± 1,5	—[1])	74

Da die Eötvössche Konstante bei den meisten dieser Schmelzen nicht temperaturunabhängig ist, habe ich das Eötvössche Gesetz nicht zur Extrapolation verwendet.

Wie aus dem Umstande, daß die (100)-Ebene bei NaCl am häufigsten auftritt, nach dem Gesetz von Gibbs und Curie[2]) sich folgern läßt und wie später nachgewiesen wird, ist die (100)-Ebene für beide Typen die Fläche kleinster Oberflächenenergie. Nun kristallisiert die Oberfläche einer Flüssigkeit beim Erstarren in beliebig verschiedene Ebenen. Es wird aber bei diesen Kristallen die (100)-Ebene entsprechend oben erwähnter Eigenschaft die häufigste sein. Die Oberflächenenergie einer erstarrten Schmelze wird also, vorausgesetzt, daß sie im Schmelzpunkt stetig ist, ein statistisches Mittel zwischen der größten Energie, die bei Steinsalz für die (111)-Ebene auftritt, und der kleinsten (100) sein, wobei die Ebenen kleiner Oberflächenenergie wahrscheinlicher sind. Daraus erklärt sich, daß der Wert der Kapillaritätskonstanten im Schmelzpunkt gegen einen Wert geht, der größer als die Oberflächenenergie der (100)-Ebene ist. Anders liegen die Verhältnisse beim Typus CsCl. Hier lassen sich die Werte für die (100)- und (111)-Ebene nicht exakt bestimmen. Wir können bloß sagen, daß auch hier die gerechnete Oberflächenenergie endliche Werte hat, und können vermuten, daß die Werte für (100) sich an die von NaCl (100) anschließen, weil es auch für die (110)-Ebene der Fall ist, die sich exakt berechnen läßt, und weil ja nach Hund der Typus CsCl eine Fortsetzung des Typs NaCl für höhere Werte von n ist.

Nun gelten aber die durch die Theorie gefundenen Werte für den absoluten Nullpunkt. Wollten wir den für den Fall erstarrender

[1]) Nicht gemessen.
[2]) Enz., S. 541.

Schmelze extrapolierten Werten eine Temperaturabhängigkeit zuschreiben, so müßte er dort noch kleiner sein, als er gefunden ist. Ebenso wäre es, wenn die Oberflächenenergie unstetig durch den Schmelzpunkt ginge. Beides ist aber kaum mehr möglich, da die Werte bei Na Cl im ganzen näher an die für (100) als für (110) herankommen und (110) noch eine viel kleinere Oberflächenenergie als andere Ebenen des Kristalls besitzt. Es läßt sich daher folgern, daß die Oberflächenenergie der Alkalihalogenidkristalle höchstens nur in ganz geringem Grade temperaturabhängig ist und im Schmelzpunkt keinen Sprung macht.

Um das Verhalten der Oberflächenenergie über den ganzen Steinsalzkristall hinweg zu untersuchen, habe ich zunächst die Annahme gemacht, daß die Oberflächenenergie überall stetig verläuft. Daß das keine Selbstverständlichkeit ist, erhellt daraus, daß jede Ebene des Kristalls unendlich benachbarte Ebenen (sogenannte Vizinalflächen) besitzt, die in der Netzdichte ungeheuer von ihr differieren. Doch hat Ehrenfest durch seine in der Einleitung erwähnten Überlegungen diese Annahme plausibel gemacht.

Es liegt nun nahe, neben den Ebenen vom Typus $(hk0)$, also denen, deren Lot in der (100)-Ebene liegt, die vom Typ (kkl) und (kll) zu betrachten, deren Lot die (110)-Ebene überstreicht. Wie später gezeigt werden wird, lassen sich bis jetzt für nicht neutrale Netzebenen die elektrostatischen Anteile der Energie nur so weit bestimmen, daß man sagen kann, welche Werte sie nicht unterschreiten. Setze ich σ in folgender Form an:

$$\sigma = \frac{e^2}{r_0^3}\left(s_0(1) - k(n)\right),$$

so erhalte ich für die einzelnen Ebenen folgende Werte:

(100)	(110)	(311)	(331)
$s_0\,(1) = 0{,}0325$	$s_0\,(1) = 0{,}0635$	$s_0\,(1) > 0{,}0467$	$s_0\,(1) > 0{,}0780$
$k\,(6) = 0{,}0354$	$k\,(6) = 0{,}0426$	$k\,(6) = 0{,}0451$	$k\,(6) = 0{,}0462$
$k\,(8) = 0{,}0213$	$k\,(8) = 0{,}0278$	$k\,(8) = 0{,}0295$	$k\,(8) = 0{,}0310$
$k\,(10) = 0{,}0156$	$k\,(10) = 0{,}0214$	$k\,(10) = 0{,}0226$	$k\,(10) = 0{,}0238$

(211)	(221)	(111)	(544)
$s_0\,(1) = 0{,}1216$	$s_0\,(1) = 0{,}1416$	$s_0\,(1) \geqslant 0{,}0000$ [1]	$s_0\,(1) = 0{,}375$
$k\,(6) = 0{,}0467$	$k\,(6) = 0{,}0469$	$k\,(6) = 0{,}0469$	
$k\,(8) = 0{,}0312$	$k\,(8) = 0{,}0316$	$k\,(8) = 0{,}0326$	
$k\,(10) = 0{,}0243$	$k\,(10) = 0{,}0247$	$k\,(10) = 0{,}0253$	

[1]) Nachträgliche Überlegungen zeigten, daß $s_0\,(1) < 0{,}8$ ist.

Für die Ebenen, deren Lot die (100)-Fläche überstreicht, ergab sich:

(210)	(310)
s_0 (1) = 0,0534	s_0 (1) = 0,0473
k (6) = 0,0422	
k (8) = 0,0274	
k (10) = 0,0204	

Die Genauigkeit der Werte für $n = 6$ ist beiläufig 1 Proz., für die übrigen ist sie die des Rechenschiebers.

Diese Werte geben die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Richtung in der (100)- bzw. (110)-Ebene graphisch darzustellen. Während der Verlauf des elektrostatischen Anteils in der (100)-Ebene ganz genau bestimmt ist, kann man bei Aufzeichnung der Kurve für (110) noch Willkür walten lassen. Wie schon oben erwähnt, sind nämlich für (331), (311) und (111) nur Werte gegeben, die auf alle Fälle nicht unterschritten werden dürfen, von denen aber nicht bestimmt ist, wie weit sie zu überschreiten sind. Vizinalflächen zu berechnen ist sehr mühsam, da die Kompliziertheit der Berechnungen einer Ebene (hkk) ungefähr mit $(h^2 + k^2)$ wächst [für (544) etwa 1600 Rechnungen].

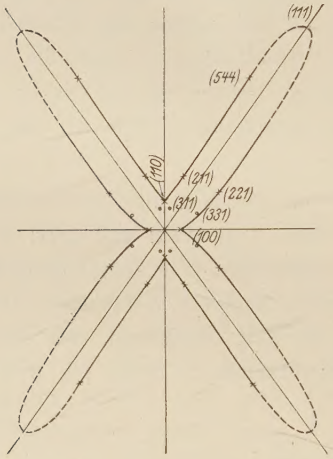

Fig. 2.
In der (110)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den elektrostatischen Anteil von NaCl (100 : 1).

Betrachten wir nun einen Oktanten des Steinsalzwürfels, bezeichnen das zugrunde liegende Achsenkreuz mit xyz, nennen die Würfelkante $2a$ und lassen den Mittelpunkt des Achsenkreuzes bzw. mit dem Nullpunkt der Diagramme zusammenfallen, so sind in diesem Oktanten die Energien für Oberflächen bestimmt, deren Lote in sechs verschiedenen Ebenen liegen, und zwar erstens in der Ebene xy, zweitens yz, drittens zx, viertens in der Ebene bestimmt durch die Punkte (aoa), (aaa), (oao), fünftens (aao), (aaa), (ooa), sechstens (oaa), (aaa), (aoo); es ist also durch die Berechnung der zu den in der (100)- und (110)-Ebene liegenden Loten gehörigen Werte das Aussehen des räumlichen Diagramms für die Oberflächenenergie aus Symmetriegründen hinreichend bestimmt und ist festgelegt durch beiliegende Diagramme.

Zusammenfassung.

Es ließ sich zeigen, daß bei exakter Berechnung der Oberflächenenergie die Polarisation der Oberflächenionen wohl zu berücksichtigen ist.

Die Übereinstimmung der theoretischen und empirischen Werte für die Kapillaritätskonstanten kann als im ganzen befriedigend gelten. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie für Kristalle vom berechneten Typ kann nur äußerst minimal sein, die Oberflächenenergie muß stetig durch den Schmelzpunkt gehen.

Für den Typ NaCl ist das Maximum der Oberflächenenergie bei (111), das Minimum bei (100).

Um eine Vorstellung von der Wulffschen Fläche zu haben, stelle ich drei gleiche Reifen von der Form ⊠ senkrecht aufeinander mit gemeinsamem Mittelpunkt so auf, daß die Minimaldurchmesser je zweier zusammenfallen. Blase ich in diesem Käfig einen elastischen Ball so auf, daß er an den freien Stellen weit herausquillt, so habe ich die ungefähre Form der Wulffschen Fläche für NaCl.

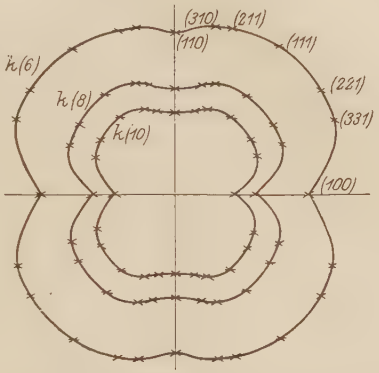

Fig. 3.
In der (110)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den Abstoßungsanteil von NaCl (100 : 1)

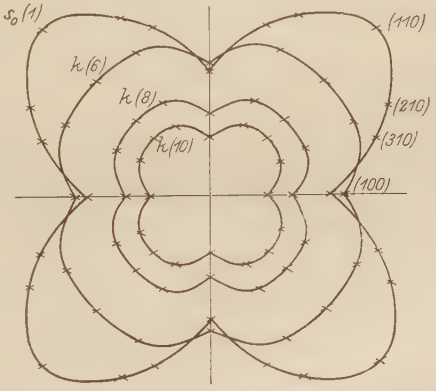

Fig. 4.
In der (100)-Ebene geschnittene Wulffsche Fläche für den elektrostatischen und Abstoßungsanteil von NaCl.

Rechnerischer Anhang.

Es sei, wie üblich, die Zelle des Gitters durch die drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ definiert, wobei $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ in der zu untersuchenden Oberfläche liegen, Δ sei der Rauminhalt der Elementarzelle des Gitters, $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ definieren das sogenannte reziproke Gitter, l_1, l_2, l_3 bezeichnen die Zahl der Translationen in der $\mathfrak{a}_1$-, $\mathfrak{a}_2$-, $\mathfrak{a}_3$-Richtung, durch

die das Gitter aus der Zelle aufgebaut wird, $\mathfrak{r}_k$ sei der Vektor, der zu den einzelnen Ionen der Zelle geht; ferner sei $\mathfrak{A}$, A und B der Abkürzung halber so definiert, daß

$$\mathfrak{A} = \frac{l_2 \mathfrak{a}_1 - l_1 \mathfrak{a}_2}{\mathfrak{b}_3^2 \Delta},$$

$$A = |\mathfrak{A}|,$$

$$B = \frac{1}{\mathfrak{b}_3^2} \{l_1 (\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_3) + l_2 (\mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3)\}.$$

Die Ewaldsche Gleichung für das Potential des erregenden Feldes auf einen Punkt außerhalb des Halbgitters[1]) geht unter der Nebenbedingung[2])

$$(2\pi l_1 \mathfrak{b}_1 + 2\pi l_2 \mathfrak{b}_3 + \xi_3 \mathfrak{b}_3)^2 = 0$$

in das elektrostatische Potential eines Halbgitters auf einen Punkt außerhalb über, wie Born[3]) es vorausgesagt hat. Es wird

$$\varphi = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_k \sum\!\!\!\!\!\!\sum_{l_1 l_2} \frac{e_k e^{2\pi i (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)\,[\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]}\, e^{2\pi (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k,\ \mathfrak{b}_3) A}}{A \{1 - e^{-2\pi (A - iB)}\}}; \tag{1}$$

auf diese nämliche Gleichung kommt man durch Verallgemeinerung der Madelungschen[4]) Überlegung zur Berechnung des Potentials eines ebenen Netzes auf die Berechnung des Potentials einer Zellenscheibe im Falle, daß die Elementarzelle bloß aus zwei Ionen aufgebaut ist. Man erhält dafür

$$\psi = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} \sum\!\!\!\!\!\!\sum_{l_1 l_2} \frac{e_{k'}}{A} \cdot e^{2\pi i \{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}),\ [\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]\}}\, e^{2\pi (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'} \mathfrak{b}_3) A}. \tag{2}$$

Setzt man

$$\mathfrak{r}_{k'} = l_3 \mathfrak{a}_3 + \mathfrak{r}_k \tag{3}$$

und bildet $\sum_{l_2 = 0}^{\infty} \psi$, so ensteht wieder obige Form.

Ein Vergleich von Gleichung (2) mit der Formel von Madelung für das Potential einer Netzebene[5]), die sich unter den oben angeführten Bezeichnungen folgendermaßen schreiben läßt:

$$\psi' = \frac{1}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} \sum\!\!\!\!\!\!\sum_{l_1 l_2}{}' \frac{e_{k'}}{A} e^{2\pi i \{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}),\ [\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]\}}\, e^{2\pi (\mathfrak{r}\, \mathfrak{b}_3) A}, \tag{4}$$

zeigt, daß erstens in diesem Falle $(\mathfrak{r}_{k'} \mathfrak{b}_3) = 0$ ist, und daß zweitens das Glied $l_1 = l_2 = 0$ fehlt, was durch den Akzent angedeutet ist.

---

[1]) Enz. Nr. 516.
[2]) Enz. Nr. 515.
[3]) Enz. S. 778.
[4]) Enz. S. 721. III.
[5]) Enz. Nr. 413.

Das erste ist die Bedingung dafür, daß alle Ionen der Zelle in ihrer Basis liegen, also für alle neutralen Gittermodelle eine hinreichende Bedingung für die Neutralität der Netzebene.

Betrachten wir das Glied $l_1 = l_2 = 0$ aus (2), so ergibt sich als Wert der unbestimmten Form $\frac{0}{0}$, wenn $\mathfrak{p} = \left[\mathfrak{b}_3 \frac{\mathfrak{A}}{A}\right]$ sein soll:

$$\psi_{00} = \frac{2\pi}{\Delta \mathfrak{b}_3^2} \sum_{k'} e_{k'} \{ i(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}, \mathfrak{p}) + (\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}, \mathfrak{b}_3) \}.$$

Die Komplexität dieses Ausdrucks kann nicht erschrecken, wird doch ψ auch erst reell durch bestimmte, durch das Gitter vorgeschriebene Werte der $\mathfrak{r}$, so auch ψ_{00}.

Anders steht es mit der Erfüllung der vorgeschriebenen Bedingungen, daß für alle Werte von l_1, l_2 $\lim_{\mathfrak{r} \to \infty} \psi = 0$ sein soll, der hier nicht stattgegeben ist.

Es läßt sich das Resultat dahin aussprechen, daß bei nicht neutralen Netzebenen durch das Glied ψ_{00} ein Summand hinzutritt, der auf diese Weise nicht berechnet werden kann[1]). Doch können wir vermuten, daß dieses Glied um so kleiner ist, je ähnlicher die Zelle einer solchen mit neutraler Netzebene, je kleiner also $(\mathfrak{r}_k \mathfrak{b}_3)$ ist. Aus Gleichung (2) folgt fast unmittelbar unter Berücksichtigung von Gleichung (3) mit Hilfe der Gleichung (23) im Enzyklopädieartikel von Born

$$\sigma' = -\frac{1}{8\Delta^2 |\mathfrak{b}_3|^3} \sum_{k k'} \sum_{l_1 l_2} \frac{e_k e_{k'} e^{2\pi i \mathfrak{r}_{k'k}[\mathfrak{b}_3 \mathfrak{A}]} e^{2\pi (\mathfrak{r}_{k'k} \mathfrak{b}_3) A}}{A \operatorname{Sin} 2\pi \{A - iB\}} + \sigma_{00},$$

wobei σ_{00} für neutrale Netzebenen $= 0$, für nicht neutrale noch nicht berechenbar ist.

In der Berechnung des Energieanteils der Polarisation folgen wir dem Beispiel Borns und Heisenbergs: zunächst können wir annehmen, daß das Ion auf der Oberfläche in erster Näherung unter dem Einflusse eines homogenen Feldes steht, und dadurch ein Moment $p = \alpha |\mathfrak{E}|$ bekommt, wo α die Deformationskonstante ist. Nun ist das Potential eines Dipols $\left(\mathfrak{p} \cdot \nabla \frac{1}{r}\right)$; die potentielle Energie auf das Ion mit der Ladung e_k in der Zelle, die durch l_1, l_2, l_3 charakterisiert ist, ist demnach $\mathfrak{p} \sum_{(l)} \frac{e_k}{r_k^l}$. Die potentielle Energie des gesamten Halbgitters ist dann

$$\mathfrak{p} \sum_{k} \left(\sum_{(l)} \frac{e_k}{r_k^l} \right).$$

[1]) Überlegungen in dieser Richtung behält sich der Verfasser vor.

wobei über alle Zellen des Halbgitters, ausgenommen die erste Netzebene, zu summieren ist. $\nabla\left(\sum_k \sum_{(0)} \frac{e_k}{r_k^l}\right)$ ist aber nichts anderes als $\mathfrak{E}$, die Feldstärke, die durch das oben bestimmte Potential (1) definiert ist, im Punkte des Dipols. Wir können daher setzen $\mathfrak{U}_1 = \mathfrak{p}\,\mathfrak{E} = \alpha\,\mathfrak{E}^2$. Außerdem wirkt auch auf den Dipol die zurückziehende Kraft der quasielastischen Bindung mit der Energie $U_2 = \frac{1}{2\alpha}\cdot p^2 = \frac{1}{2}\alpha\,\mathfrak{E}^2$. Die gesamte Energie des Dipols ist daher

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_2 = \frac{1}{2}\alpha\,\mathfrak{E}^2.$$

Die Wirkung des Halbgitters auf eine davorliegende Netzebene beträgt pro Flächeneinheit

$$\sigma'' = \frac{1}{|\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2|}\sum \mathfrak{U} = \frac{1}{2\,|\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2|}\sum \alpha\,\mathfrak{E}^2,$$

wobei die Summe über alle Ionen einer Masche der Oberfläche zu erstrecken ist. Da aber das Kation und das Anion völlig gleichberechtigt liegen, kann dafür auch geschrieben werden

$$\sigma'' = \frac{1}{2\,|\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2|}\,\mathfrak{E}^2\cdot\sum\alpha.$$

Die Feldstärke $\mathfrak{E}$ läßt sich aber leicht als $\frac{d\varphi}{dz}$ berechnen. Es wird dann

$$\frac{d\varphi}{dz} = \frac{2\pi}{\Delta\,|\mathfrak{b}_3|}\sum_k\sum_{l_1 l_2}\frac{e_k\,e^{2\pi i(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k)\,[\mathfrak{b}_3\,\mathfrak{A}]}\,e^{2\pi(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_k,\,\mathfrak{b}_3)\,A}}{1-e^{-2\pi(A-iB)}};$$

endgültig hat dann σ'' folgende Form:

$$\sigma'' = \frac{2\pi^2}{\Delta^3\,|\mathfrak{b}_3|^3}\sum\alpha\left\{\sum_k\sum_{l_1 l_2}\frac{e_k\,e^{-2\pi i(\mathfrak{r}_k-\mathfrak{r}_{k'})\,[\mathfrak{b}_3\,\mathfrak{A}]}\,e^{2\pi((\mathfrak{r}_{k'}-\mathfrak{r}_k)\,\mathfrak{b}_3)\,A}}{1-e^{-2\pi(A-iB)}}\right\}^2,$$

wobei k' einen Punkt der Oberfläche und k, l_1, l_2 des Halbgitters, ausgenommen die Oberfläche, definieren und die $\sum\alpha$ über alle Punkte einer Elementarmasche der Oberfläche zu erstrecken ist.

Das Abstoßungsglied habe ich in der Form berechnet, wie es Born und Stern[1]) angegeben haben. Es ist daher für NaCl:

$$\sigma''' = \frac{1}{|\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{a}_2|}\,\frac{e^2}{r_0}\,\frac{s_0(n)\,S_0(1)}{S_0(n)\,.\,n},$$

wo n den Abstoßungsexponenten bedeutet.

$s_0(1) = 1{,}7476$	$s_0\ (8) = 6{,}945$
$s_0(6) = 8{,}37$[2])	$s_0\,(10) = 6{,}422$

[1]) Enz. S. 743.

[2]) Die Werte, die sich aus der Tabelle XI in der Enz. ergeben, sind etwas zu klein. Heckmann hat schon mitgeteilt, daß die Reihen nicht weit genug entwickelt sind.

Während diese Werte für jede Ebene gleich bleiben, ändern sich die Werte von $s_0(n)$ von Ebene zu Ebene. Es ergibt sich folgende Tabelle:

n	6	8	10	∞
(100)	2,03	1,352	1,151	1
(311)	4,26	3,109	2,761	2,5
(211)	6,56	4,870	4,373	4
(111)	2,34	1,777	1,616	1,5
(221)	8,12	6,055	5,449	5
(331)	5,78	4,280	3,834	3,5
(110)	3,47	2,509	2,220	2
(210)	5,43	3,851	3,369	3

σ', σ'', σ''' sind so definiert, daß $\sigma = \sigma' - \sigma'' - \sigma'''$ ist.

Schließlich möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Born, der mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und ihr Wachsen mit stetem Interesse verfolgte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Georg Julius Walter Biemüller, geb. am 22. März 1902 zu Eichfeld bei Kitzingen als Sohn des evangelisch-lutherischen Pfarrers Leonhard Biemüller und seiner Ehefrau Berta geb. Küspert, bin bayerischer Staatsangehörigkeit und evangelisch-lutherischer Konfession.

Vom Progymnasium Windsbach kommend, dem ich fünf Jahre angehört hatte, trat ich 1917 in die 7. Klasse des humanistischen Gymnasiums bei St. Anna in Augsburg über, das ich im Sommer 1920 mit der Reifeprüfung absolvierte.

Nachdem ich vier Semester in Erlangen studiert hatte, bezog ich Herbst 1922 die Georgia-Augusta, an der ich bis zum Ende des Sommersemesters 1925 eingeschrieben war. Um mich einer ärztlichen Behandlung zu unterziehen — ich leide seit 1921 an einer Nervenkrankheit —, hielt ich mich fünf Wintermonate in Wien auf, bis Ende April 1926.

Meine akademischen Lehrer waren in Erlangen: Fischer, Frank, Haupt, Holzberger, Künneth, Reiger, Tietze, Wiedemann.

In Göttingen: Born, Courant, Franck, Goetz, Gudden, Heisenberg, Hund, Landau, Oldenberg, Pohl, Reich, Runge, Tammann, Windaus.

Ihnen allen fühle ich mich zu hohem Dank verpflichtet.